

УДК 544.723.21 + 773.432
DOI 10.26456/vtchem2020.4.17

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМФОЛИТНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В.А. Липин, А.Н. Евдокимов, Т.А. Сустановова, Ю.А. Петрова

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург

Были исследованы полиамфолитные гидрогели, полученные на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов (этилендиамина, 1,3-диаминопропана и 1,4-диаминобутана) без использования иницирующей системы и сшивающего агента. Использованные азотсодержащие мономеры, обладая высокой химической активностью, осуществляют химическую сшивку получаемых полиамфолитных гидрогелей. Было установлено, что полиамфолиты, полученные из сильного основания и слабой кислоты, теряют свою чувствительность к рН и ионной силе из-за несбалансированности заряженных функциональных групп, что расширяет области применения полиамфолитных гидрогелей в различных областях промышленности, где в течение процесса значения рН и содержание электролитов могут меняться. Полученные полиамфолитные гидрогели на основе различных алифатических диаминов могут быть использованы в качестве сорбционных материалов для удаления окрашенных примесей и могут применяться в широком диапазоне значений рН.

Ключевые слова: *полиамфолитный гидрогель, алифатические диамины, гидролизованный полиакриламид, сорбционная емкость, индигокармин*

Полиамфолитные гидрогели представляют собой трехмерную химически или физически сшитую полимерную сетку, которая одновременно содержит положительно и отрицательно заряженные группы на одном или разных мономерных звеньях [1-5]. За счет наличия противоположно заряженных групп полиамфолитные гидрогели могут быть использованы в качестве оболочки для системы доставки лекарств, эффективных сорбентов, материалов для орошения и мелиорации почв и др. [6-9]. В частности такие полимеры могут быть использованы при удалении красителей различной природы и заряда из промышленных стоков, например, текстильных предприятий. Традиционно такие примеси удаляют в несколько этапов, одним из которых является адсорбция активированным углем или на катионных/анионных ионных

обменниках [10]. Одновременное содержание анионных и катионных красителей требует проведение очистки в несколько этапов. В связи с этим наибольший интерес представляют полиамфолитные гидрогели, которые обладали бы устойчивостью к ионному составу раствора и могли бы ассоциироваться с окрашенными примесями различной природы в широком диапазоне значений рН [11,12].

Полученные ранее полиамфолитные гидрогели показали высокую сорбционную способность по отношению к анионным и катионным красителям [13-15]. Однако разработанные способы их синтеза сложно реализовать в промышленных масштабах, так как требуют высокой степени очистки и точной концентрации исходных веществ, а также соблюдения строгого технологического режима в течение достаточно продолжительного времени и использование сшивающего агента и иницирующей системы. Кроме того, такие полиамфолиты при определенном значении рН будут обладать низкой эффективностью действия из-за изоэлектрического состояния, в котором полимерная сетка гидрогелей сжимается и сорбционная способность уменьшается.

В работе ставилась цель получить полиамфолитные гидрогели на основе частично гидролизованного полиакриламида и разных алифатических диаминов без использования сшивающего агента и иницирующей системы, а также изучить их сорбционные способности по отношению к красителям и провести сравнительный анализ их основных физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Синтез полиамфолитных гидрогелей производили путем смешения частично гидролизованного полиакриламида (степень замещения 60%) и разных алифатических диаминов (этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА) и 1,4-диаминобутана (БДА)) в соотношении 1:0,1 соответственно [16]. Обладая высокой химической активностью, аминогруппы алифатического диамина образуют сильные межцепные связи, которые служат постоянными химическими сшивками.

Изучение влияния рН на степень набухания полученных полиамфолитных гидрогелей проводили в дистиллированной воде и водном растворе NaCl с концентрацией 0,1Н. Для исследования влияния ионного состава были приготовлены водные растворы NaCl с различными концентрациями (0,01-0,5Н) и водные растворы NaCl, NH₄Cl, KCl, BaCl₂, CaCl₂ и MgCl₂ с концентрацией 0,1 Н.

Влияние рН на сорбционную способность полиамфолитных гидрогелей исследовали на примере водного раствора индигокармина с

концентрацией 10 мг/л. Для исследования влияния концентрации индигокармина на сорбцию гидрогелей были приготовлены водные растворы красителя с различными концентрациями (5-50 мг/л). Оптическую плотность растворов индигокармина до и после сорбции измеряли на спектрофотометре UNICO 2100 при длине волны 610 нм.

Качественный анализ проводился методом ИК-спектроскопии на ИК Фурье-спектрометре IR Tracer 100.

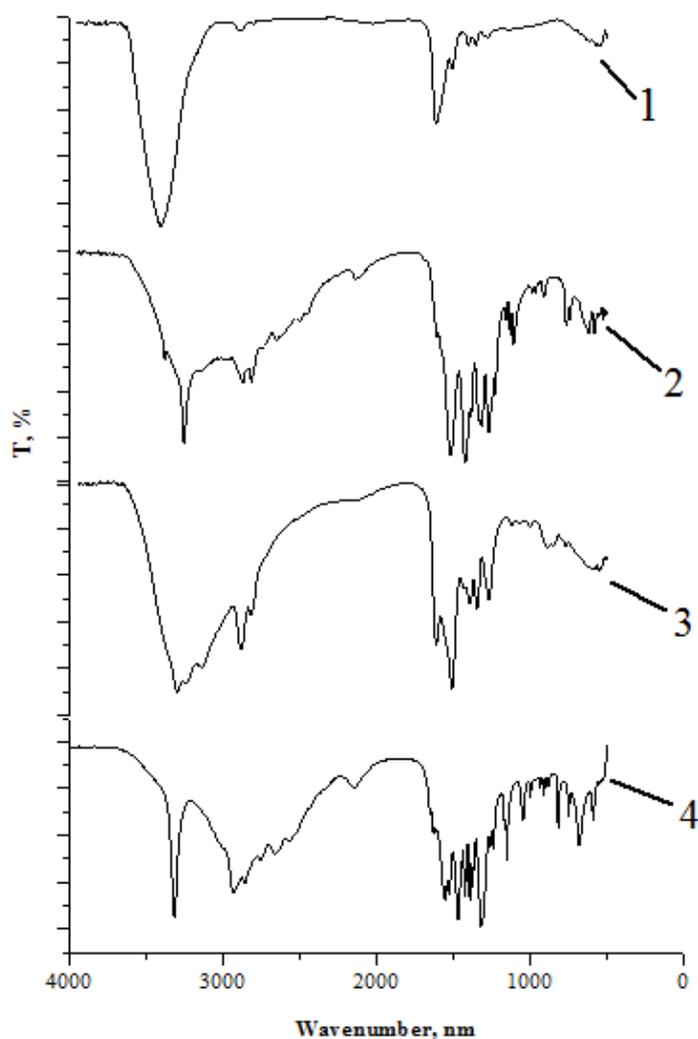


Рис. 1. ИК-спектры полученных полиамфолитных гидрогелей: 1 – частично гидролизированный полиакриламид, 2 – полиамфолитный гидрогель на основе ЭДА, 3 – полиамфолитный гидрогель на основе ПДА, 4 - полиамфолитный гидрогель на основе БДА

На полученном ИК-спектре (рис.1) гидролизованного полиакриламида (1) видны колебания $-\text{COOH}$ групп ($1680 - 1650 \text{ см}^{-1}$), колебания первичной амидной группы $-\text{CO-NH}_2$ ($3480 - 3540 \text{ см}^{-1}$), а на ИК-спектрах полученных гидрогелей (2-3) видны симметричные колебания $-\text{NH}_2$ групп ($3370 - 3330 \text{ см}^{-1}$), колебания $-\text{CONHR}$ групп ($1450 - 1600 \text{ см}^{-1}$), которые показывают, что произошло замещение карбоксильных групп, и колебания остаточной $-\text{COOH}$ группы частично гидролизованного полиакриламида ($1640,49 - 2000 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, ИК-спектроскопия подтверждает наличие кислотных и основных функциональных групп в структурах полученных полиамфолитных гидрогелей.

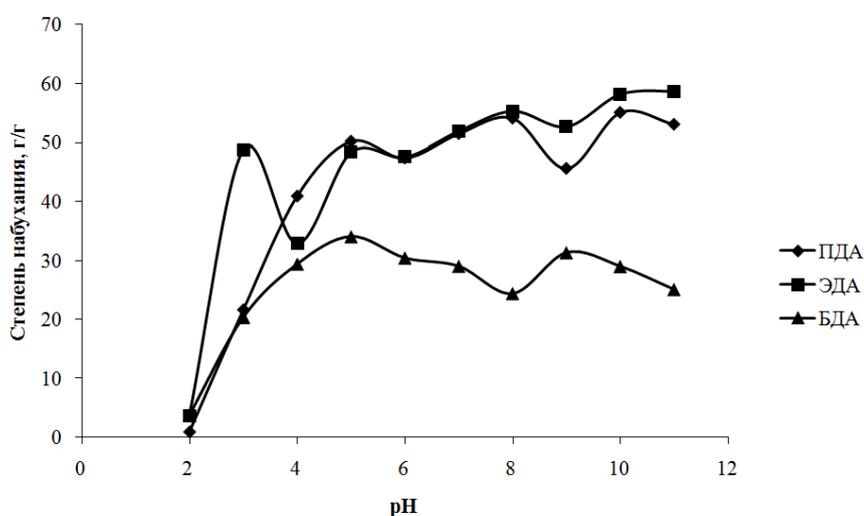


Рис. 2. Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей от pH водного раствора

В результате изучения влияния pH среды на поведение синтезированных полимеров было установлено, что степень набухания полученных полиамфолитных гидрогелей в диапазоне $\text{pH}=4-11$ практически не зависит от pH среды (рис.2). Это связано с тем, что несбалансированность по отношению к количеству заряженных групп не позволяет достичь изоэлектрического состояния, то есть полной компенсации зарядов, что повышает устойчивость к действию pH. В сильно кислой среде при $\text{pH}=2$ за счет процесса протонирования ионизирующие группы NH_3^+ не дают проникать растворителю внутрь гидрогелей, что приводит к коллапсу полимерной сетки.

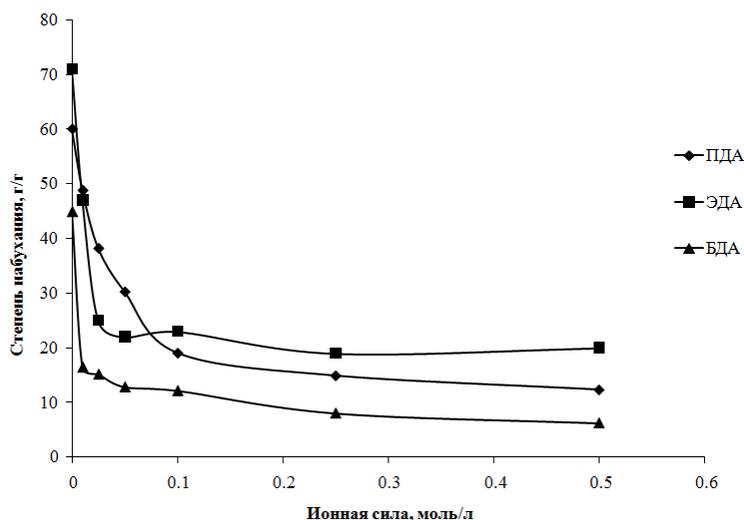


Рис. 3. Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей от ионной силы водного раствора NaCl

Из рис. 3 следует, что при низких значениях ионной силы раствора сильного электролита (0,01 моль/л) степень набухания полиамфолитных гидрогелей изменяется незначительно. Однако, с увеличением ионной силы раствора, степень набухания резко уменьшается из-за переизбытка Na^+ и Cl^- . Вероятнее всего, это связано с тем, что избыток Na^+ и Cl^- в водном растворе приводит к уменьшению осмотического давления внутри полимерной сетки полиамфолитных гидрогелей, вследствие чего снижается степень набухания полимеров. В области значений ионной силы 0,1-0,5 моль/л полимерная сетка гидрогелей находится в равновесии с ионами сильного электролита.

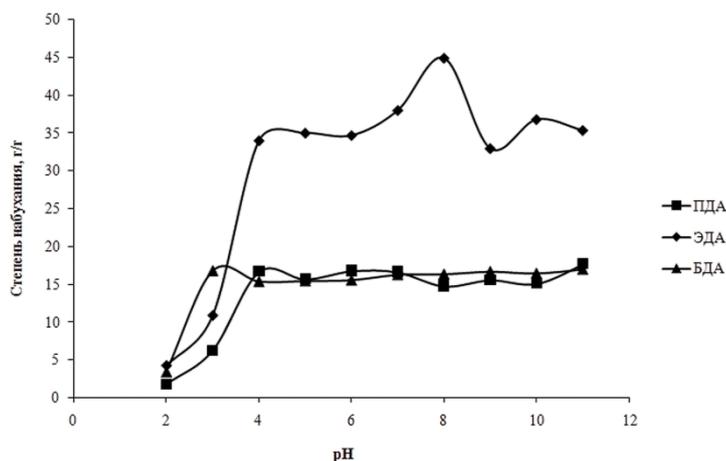


Рис. 4. Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей от pH 0,01 N водного раствора NaCl

Отсутствие видимого «антиполиэлектролитного» эффекта (рис. 4) обусловлено несбалансированностью зарядов полиамфолитных гидрогелей и отсутствием изoeлектрического состояния в бессолевоm растворе. В присутствии сильного электролита (0,01 Н NaCl) также степень набухания полученных гидрогелей практически не меняется в диапазоне pH=3-11. Однако, полиамфолит на основе ЭДА обладает большей устойчивостью к действию сильного электролита, так как он проявляет полиамфолитный характер. Степень набухания гидрогелей на основе ПДА и БДА практически в 2 раза ниже, чем в бессолевоm растворе. Вероятнее всего, это связано с тем, что они проявляют полиэлектролитный характер. В целом, присутствие сильного электролита в водном растворе не оказывает значительного влияния на поведение полиамфолитных гидрогелей.

Таким образом, полиамфолиты, полученные из сильного основания и слабой кислоты и наоборот, теряют свою чувствительность к pH и ионной силе, что расширяет области применения полиамфолитных гидрогелей в различных областях промышленности, где в течение процесса значения pH и содержание электролитов могут меняться.

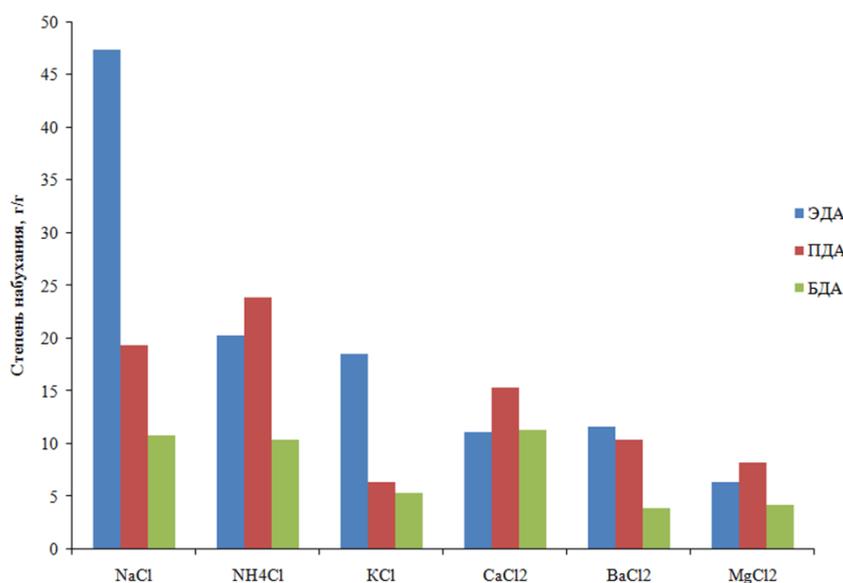


Рис. 5. Влияние ионного состава водного раствора на степень набухания полиамфолитных гидрогелей

Для синтезированных полиамфолитных гидрогелей установлено влияние различных катионов на степень набухания (рис.5):

Для ЭДА $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$

Для ПДА $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$
Для БДА $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$

Отсутствие линейности и закономерности полученных результатов вероятнее всего связаны с различием в pK_b алифатических диаминов, что приводит к существенным отличиям в действии сил электростатического отталкивания между аминогруппами диаминов в структуре полиамфолитных гидрогелей и катионами низкомолекулярных солей.

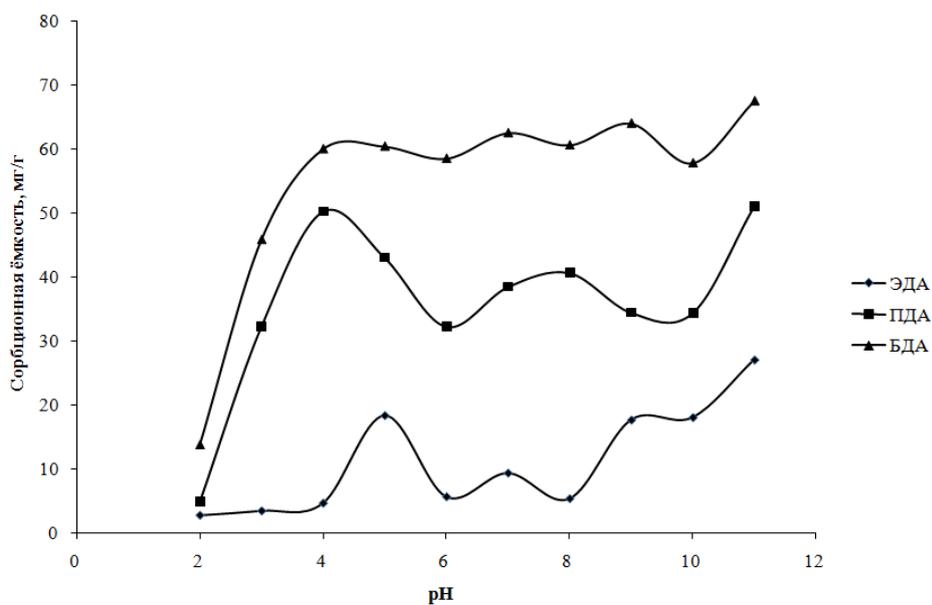


Рис. 6. Зависимость сорбционной емкости полиамфолитных гидрогелей от pH водного раствора индигокармина

Был исследован процесс сорбции полимера при различных значениях pH водного раствора индигокармина (рис.6). Наибольшей сорбционной емкостью в растворе индигокармина обладает гидрогель на основе БДА, что, вероятнее всего, связано с увеличением диполь-дипольного взаимодействия между красителем и полиамфолитным гидрогелем. В целом полиамфолитные гидрогели обладают высокой сорбционной емкостью в диапазоне $\text{pH}=3-11$, что свидетельствует об образовании стабильных межмолекулярных ассоциативных комплексов.

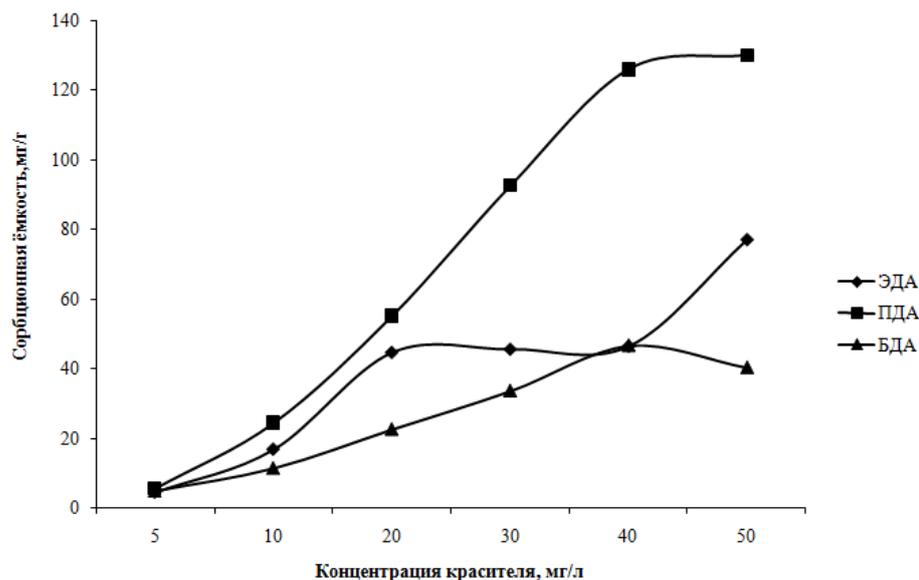


Рис. 7. Зависимость сорбционной емкости полиамфолитных гидрогелей от концентрации водного раствора индигокармина

Однако при изучении сорбционной способности в зависимости от концентрации красителя (рис. 7) было установлено, что наименьшей эффективностью действия обладает гидрогель на основе БДА. Вероятнее всего, это связано с тем, что увеличение гидрофобной части в цепи алифатического диамина подавляет способность полимера ассоциироваться с индигокармином.

Выводы

Были получены гидрогели амфотерного типа без использования иницирующей системы и сшивающего агента. Было установлено, что несбалансированные полиамфолитные гидрогели на основе слабой кислоты/сильного основания обладают высокой устойчивостью к действию рН и ионному составу раствора. В области низких значений рН происходит коллапс полимерной сетки из-за полного протонирования аминогрупп алифатического диамина. Присутствие сильного электролита в водном растворе обуславливает незначительное сжатие полимерной сетки вследствие сил электростатического отталкивания между ионами NaCl и аминными и карбоксильными группами гидрогелей. Полученные полиамфолитные гидрогели способны образовывать устойчивые ассоциативные комплексы с органическими красителями в диапазоне рН=3-11, эффективно удаляя их из водного раствора. Сравнительный анализ полученных

полиамфолитных гидрогелей на основе разных алифатических диаминов показал, что степень набухания гидрогелей в водных растворах уменьшается с увеличением числа атомов углерода в радикале алифатического диамина. Исследуемые полиамфолитные гидрогели могут быть использованы для удаления окрашенных органических примесей в сточных водах в широком диапазоне значений рН.

Список литературы

1. Ladika M., Kalantar T.H., Shao H., Dean S.L., Harris J.K., Sheskey P.J. et al // J Appl Polym Sci. 2013. №131. С. 1-13.
2. Everaers R., Johner A., Joanny J. // Macromolecules. 1997. №30. С. 8478-8498.
3. Dobrynin A.V. // J Appl Polym Sci. 2012. №14. С. 3764-3777.
4. Okay E., Su O. // J Org Chem. 2017. №88. С. 191-194.
5. Drozdov A.D. // Int J Solids Struct. 2016. №3. С. 1-17.
6. Gunasekaran S. // Whey processing, functionality and health benefits. 2008. С. 227-284.
7. Deen G.R., Wei T.T., Fatt L.K. // Polymer. 2016. №21. С. 7793-7800.
8. Lupano L., Martinez Ju., Piehl L., Celis E., Orto V. // Appl Catalysis A: Gen. 2013. №467. С. 342-354.
9. Tan B.H., Pang J., Tan K. // Hydrogel Micro Nanopart.. 2012. №136. С. 25-44.
10. Kudaibergenov S.E. // Adv Polym Sci. 1999. №144. С. 115-197.
11. Ali I. // Chem Rev. 2012. №112. С. 5073-5091.
12. Kudaibergenov S.E. Polyampholytes synthesis, characterization and application. Firth edition. New York: Springer Science+ Business Media New York, 2002. 214 с.
13. Xua Sh., Wang J., Wu R., Wang J., Li H.. // Chem Eng J. 2005. №117. С. 161-167.
14. Dalaran M., Emik S., Guclu G., Iyim T.B., Ozgumus S. // Desalination. 2011. №279. С. 170-182.
15. Xu K., Wang J., Xiang Sh., Chen Q., Yue Yu., Su X., et al. // Sci Technol. 2007. №67. С. 3480-3486.
16. Липин В.А., Суставова Т.А., Петрова Ю.А., Баржеева И.С.// Вестник СПбГТИ (ТУ). 2020. №52. С. 41-45.

Об авторах:

ЛИПИН Вадим Аполлонович – доктор технических наук, зав. кафедрой физической и коллоидной химии; Высшая школа технологии и энергетики, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», e-mail: vadim.lipin@rambler.ru

ЕВДОКИМОВ Андрей Николаевич – кандидат химических наук, зав. кафедрой материаловедения и технологии машиностроения, Высшая школа технологии и энергетики, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», e-mail: eanchem@mail.ru

СУСТАВОВА Татьяна Александровна – ассистент кафедры физической и коллоидной химии, Высшая школа технологии и энергетики, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», e-mail: sustebrother@mail.ru

ПЕТРОВА Юлия Александровна – магистрант, Высшая школа технологии и энергетики, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», e-mail: yulia.petrova1997@yandex.ru

SYNTHETIC POLYAMPHOLYTE HYDROGELS BASED ON VARIOUS ALIPHATIC DIAMINS FOR REMOVING DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

V.A. Lipin, A.N. Evdokimov, T.A. Sustavova, Yu.A. Petrova

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design

Polyampholytic hydrogels based on partially hydrolyzed polyacrylamide and aliphatic diamines (ethylenediamine, 1,3-diaminopropane, and 1,4-diaminobutane) without using an initiator system and a crosslinking agent was studied. The used nitrogen-containing monomers, possessing high chemical activity, carry out chemical crosslinking of the obtained polyampholytic hydrogels. It was found that polyampholytes obtained from a strong base and a weak acid lose their sensitivity to pH and ionic strength due to the imbalance of charged functional groups, which expands the scope of application of polyampholyte hydrogels in various industries, where during the process the pH values and electrolyte content can change. The obtained polyampholytic hydrogels based on various aliphatic diamines can be used as sorption materials to remove colored impurities and can be used in a wide range of pH values.

Keywords: *polyampholytic hydrogel, aliphatic diamines, hydrolyzed polyacrylamide, sorption capacity, indigo carmine*